



(19) RU<sup>(11)</sup> 2 017 866<sup>(13)</sup> C1  
(51) МПК<sup>5</sup> D 01 F 6/80

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 5057654/05, 04.08.1992

(46) Дата публикации: 15.08.1994

(56) Ссылки: 1. Патент США N 3869430, кл. C 08G 20/20, опублик. 1975. Патент США N 3873143, кл. C 08G 51/50, опублик. 1972. Патент Франции N 2277869 кл. C 09D 3/70, опублик. 1978. Патент ФРГ N 3605394 кл. C 08L 77/10, опублик. 1987.

(71) Заявитель:  
Черных Т.Е.,  
Шорин С.В.,  
Куянцева И.Ф.,  
Манина О.И.,  
Комиссаров В.И.

(72) Изобретатель: Черных Т.Е.,  
Шорин С.В., Куянцева И.Ф., Манина  
О.И., Комиссаров В.И., Тихонов И.В.

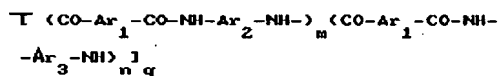
(73) Патентообладатель:  
Черных Татьяна Егоровна

(71) Заявитель (прод.):  
Тихонов И.В.

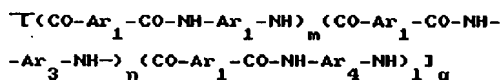
### (54) ФОРМОВАННОЕ ИЗДЕЛИЕ

#### (57) Реферат:

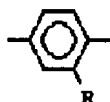
Использование: формованные изделия применяют для армирования пластмасс, в резинотехнических изделиях, в качестве шинного корда и технических материалов для фильтрации и изоляции. Сущность изобретения: формованные изделия на основе ароматических сополимидов п-структуры характеризуются структурной формулой



при  $m=0,2 - 0,8$   $m+n=1,0$  или II

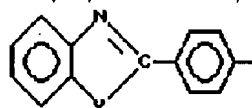



при  $m=0,1 - 0,7$ ,  $l=0,05 - 0,65$  и  $m+n+l=1,0$ , где  $Ar_1$ ,  $Ar_2$ ,  $Ar_3$ ,  $Ar_4$  - двухвалентные ароматические радикалы в пара - положении, причем имеет формулу



атом Cl или H, ; где  $R_1$  - алкил

радикал, алкоксирадикал с числом углерода  $C_4$ , атом галоида или H;  $Ar_3$  - является гетероциклическим радикалом формулы



атом O, N, S или NH;  $Ar_4$  - является радикалом формулы  и

характеризуется углом разориентации по крайней мере  $2^\circ$ , линейной плотностью по крайней мере 25,2 текс, прочностью на разрыв по крайней мере 170 гс/текс, начальным модулем упругости по крайней мере 9100 кгс/мм<sup>2</sup>, удлинением 2,0 - 3,8, коэффициентом линейного расширения при 20 - 50°C, равным  $4,0 \cdot 10^{-7}$  мм/град, при 50 - 100°C, равным (7 - 8,0)  $(7,0-8,0) \cdot 10^{-6}$ , кислородным индексом 35 - 45 и разрушающим напряжением по крайней мере 320 кг/мм<sup>2</sup>. 3 табл., 1 ил.

RU 2 017 866 C1

RU 2 017 866 C1



(19) RU<sup>(11)</sup> 2 017 866<sup>(13)</sup> C1  
(51) Int. Cl.<sup>5</sup> D 01 F 6/80

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 5057654/05, 04.08.1992

(46) Date of publication: 15.08.1994

(71) Applicant:  
CHERNYKH T.E.,  
SHORIN S.V.,  
KUJANTSEVA I.F.,  
MANINA O.I.,  
KOMISSAROV V.I.

(72) Inventor: CHERNYKH T.E.,  
SHORIN S.V., KUJANTSEVA I.F., MANINA  
O.I., KOMISSAROV V.I., TIKHONOV I.V.

(73) Proprietor:  
CHERNYKH TAT'JANA EGOROVNA

(71) Applicant (cont.):  
TIKHONOV I.V.

(54) MOLDED ARTICLE

(57) Abstract:

FIELD: molded articles. SUBSTANCE:  
molded articles based on aromatic  
copolyimides of the p-structure have the  
structural formula I:

$$\text{T}(\text{CO}-\text{Ar}_1-\text{CO}-\text{NH}-\text{Ar}_2-\text{NH})_m(\text{CO}-\text{Ar}_1-\text{CO}-\text{NH}-\text{Ar}_3-\text{NH})_n$$
  
wherein m is 0.2-0.8 and m+n is 1.0 or the  
structural formula II:

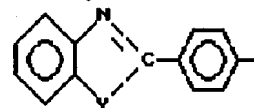
$$\text{T}(\text{CO}-\text{Ar}_1-\text{CO}-\text{NH}-\text{Ar}_1-\text{NH})_m(\text{CO}-\text{Ar}_1-\text{CO}-\text{NH}-\text{Ar}_3-\text{NH})_n(\text{CO}-\text{Ar}_1-\text{CO}-\text{NH}-\text{Ar}_4-\text{NH})_1$$

wherein m is 0.1-0.7, 1 is 0.05-0.65 and  
m+n+1 is 1.0, wherein Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, Ar<sub>3</sub> and Ar<sub>4</sub>  
are divalent aromatic radicals in the  
para-position; having the

formula:  wherein R is a CP atom or

H;  wherein R<sub>1</sub> is alkyl,

C<sub>4</sub> alkoxy, a halogen atom or H; Ar<sub>3</sub> is a  
heterocyclic radical of the formula:



N, S atom or NH; Ar<sub>4</sub> is a radical of the formula:  
and has a disorientation angle of



at least 2°; a linear density of at least  
25.2 tex a breaking strength of at least 170  
gs/tex, an initial elasticity modulus of at  
least 9100 kgf/mm<sup>2</sup>; an elongation of  
2.0-3.8; a linear expansion coefficient of  
4.0·10<sup>-7</sup> mm/deg at 20-50 C and  
(7.0-8.0)·10<sup>-6</sup> at 50-100 C; an oxygen index  
of 35-45; and a breaking stress of at least  
320 kg/mm<sup>2</sup>. EFFECT: improved properties of  
molded articles. 3 tbl

RU 2 017 866 C1

RU 2 017 866 C1

Изобретение относится к технологии формованных изделий, например волокон, нитей, пленок, фольги из ароматических сополиамидов n-структуры, обладающих высокими механическими свойствами и используемых для армирования пластмасс, в резинотехнических изделиях, в качестве шинного корда и технических материалов для фильтрации и изоляции.

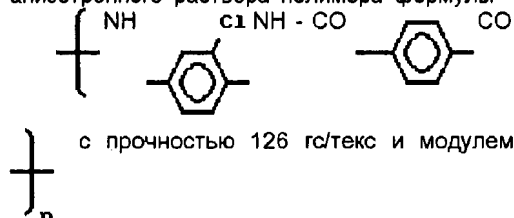
Одним из важных свойств, обуславливающих широкое применение ароматических полиамидов в различных отраслях техники, является их устойчивость к действию высоких температур, химических веществ различной природы, а также ограниченная горючесть.

Нити и пленки из таких материалов обладают очень хорошими механическими свойствами, например высокой прочностью и начальным модулем, и находят применение для армирования пластмасс, в резинотехнике и т.д.

Получают ароматические полиамиды взаимодействием ароматических диаминов с хлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот в апротонных органических растворителях амидного типа как N,N-диметилацетамид (DMAA), N-метилпирролидон (N-МП) и др. с добавками  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{LiCl}$ . Нити с высокой прочностью и высоким начальным модулем получают из таких полиамидов, у которых двухвалентные ариленовые остатки соединены в пара-положении, благодаря чему образуются жесткие палочкообразные макромолекулы.

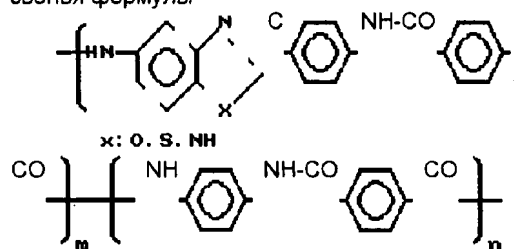
Известны ароматические полиамидные волокна, полученные из полипарафенилентерефаламида (ПФТА), которые обладают прочностью элементарной нити 22 г/д и начальным модулем 900 г/д. Получают их по сухо-мокрому способу из растворов ПФТА в конц.  $H_2SO_4$  [1].

Известны волокна, полученные из анизотропного раствора полимера формулы



упругости 170 г/д. Волокно обладает низкими физико-механическими свойствами [2].

Известно волокно из сополиамида, содержащего амидные и гетероциклические звенья формулы

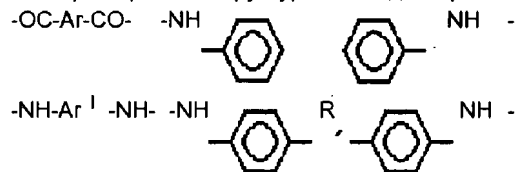


Прочность волокон, полученных формованием из анизотропных серноокислотных растворов таких полимеров, достигает 270 гс/текс и начальный модуль 9175 кгс/мм<sup>2</sup> [2]. Известные волокна обладают низким начальным модулем.

Все перечисленные волокна получают из анизотропных растворов в

концентрированной серной кислоте. Полимер сначала получают низкотемпературной поликонденсацией в амидном растворителе, высаживают его, промывают, сушат, а затем осуществляют повторное растворение полимера в кислоте. Поэтому процесс получения таких волокон является не экономичным.

Наиболее близким техническим решением является решение, в котором раскрыты волокна на основе сополиамидов имеющие повторяющиеся структурные единицы



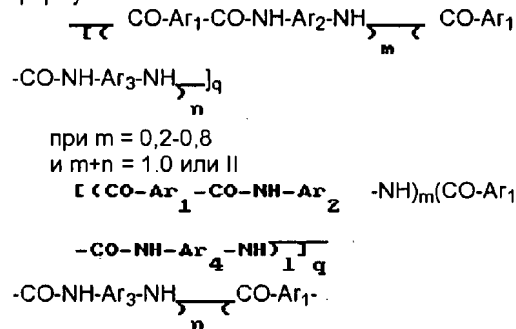
где Ar и Ar<sup>I</sup> - двухвалентные ароматические остатки с валентными связями в пара-положении, R:CH<sub>3</sub>-, CH<sub>3</sub>O-, Cl;

R<sup>1</sup> - метиловый остаток или группировка -O-Ar-O [4]. Приведенные сополиамиды могут перерабатываться из растворов в апротонном растворителе в формованные изделия, например, волокна и нити с прочностью до 201 сН/текс и начальным модулем до 7900 сН/текс 11455 кгс/мм<sup>2</sup>.

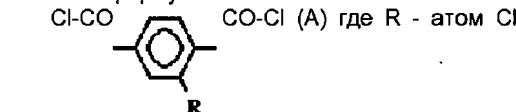
Однако указанные свойства в некоторых случаях не являются достаточно высокими.

Задачей, на решение которой направлено заявленное изобретение, является получение формованных изделий с повышенными физико-механическими свойствами.

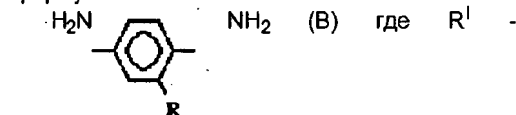
Необходимый технический результат достигается за счет того, что формованные изделия на основе ароматических сополиамидов п-структуры, согласно предложению, характеризуются, структурной формулой I



при  $m = 0,1-0,7$ ;  $l = 0,05-0,65$  и  $m+n+l = 1,0$  где  $Ar_1, Ar_2, Ar_3, Ar_4$  - двухвалентные ароматические остатки в пара-положении, причем  $Ar_1$  является остатком дикарбоновой кислоты формулы

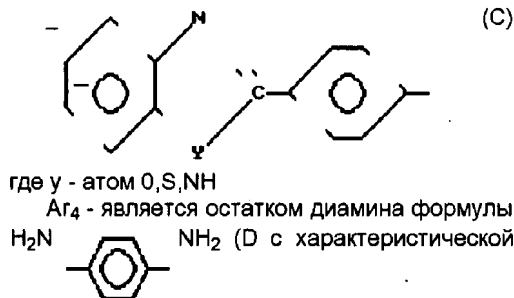


или H; Ar<sub>2</sub> - является остатком диаминной формулы



алкил-радикал, алкокси-радикал или атом галоида;

$Ag_3$  - является гетероциклическим радикалом формулы



вязкостью 5,9-10,9 дл/г, линейной плотностью 25,4-27,8 текс. углом разориентации 2-4°, прочностью на разрыв 170-250 гс/текс, удлинением 2,2-3,8% начальным модулем упругости 9100-16000 кгс/мм<sup>2</sup>, влагопоглощением 1,5-4,2%, кислородным индексом 35-45 и коэффициентом линейного термического расширения в интервале температур 20-50°C 4,0 · 10<sup>-7</sup>, в интервале температур 50-100°C (7,1-8,0) · 10<sup>-6</sup>.

Формованные изделия получают из сополиамида необходимой структуры, получаемого при использовании смеси двух диаминов (структура I) или смеси трех диаминов (структура II), взаимодействующих с дихлорангидридом ароматической дикарбоновой кислоты (ДХА).

При этом состав смеси диаминов В и С в процентах к суммарному количеству диаминов, используемых для синтеза сополиамида структурной формулы I может быть выбран в интервале 20-80 мол.% каждого диамина. Причем В+С=100 мол.%. Состав смеси трех диаминов В, С и D в молярных процентах к суммарному количеству диаминов, используемых для синтеза сополиамида структурной формулы II, может быть определен графически в системе трехугольных координат, изображенной на чертеже. При этом молярная доля каждого диаминового компонента лежит внутри области, ограниченной вершинами многоугольника со следующими координатами: точка Р соответствует 15 мол.% В, 80 мол.% С, 5 мол.% D, точка Q соответствует 5 мол.% В, 80 мол.% С, 15 мол.% D, точка R соответствует 5 мол.% В, 25 мол.% С, 70 мол.% D, точка S соответствует 25 мол.% В, 5 мол.% С, 70 мол.% D, точка Т соответствует 75 мол.% В, 5 мол.% С, 20 мол.% D, точка U соответствует 75 мол.% В, 20 мол.% С, 5 мол.% D.

Особо предпочтительной областью является область, ограниченная вершинами многоугольника со следующими координатами: точка Р соответствует 15 мол.% В, 80 мол.% С, 5 мол.% D, точка Q<sup>I</sup> соответствует 10 мол.% В, 80 мол.% С, 10 мол.% D, точка R<sup>I</sup> соответствует 10 мол.% В, 40 мол.% С, 50 мол.% D, точка S<sup>I</sup> соответствует 25 мол.% В, 20 мол.% С, 55 мол.% D, точка U соответствует 75 мол.% В, 20 мол.% С, 5 мол.% D.

Эта область также представлена на чертеже.

Характеристическая вязкость образующихся сополиамидов равна 5,9-19,9 дл/г и определена по известной методике как отрезок, отсекаемый на ординате прямой зависимости приведенной вязкости от концентрации:

$$[\eta] = \frac{1}{c} \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right) \text{ при } c \rightarrow 0$$

В качестве растворителя для измерения удельной вязкости полимера и последующего разбавления растворов используют ДМАА с добавкой 3% хлорида лития.

Поликонденсацию смеси диаминов с дихлорангидридом ароматической дикарбоновой кислоты проводят в апротонном полярном растворителе амидного типа, например N,N ДМАА или N-МП, с добавками хлоридов кальция или лития для повышения растворяющей способности. Температуру поликонденсации 0°C - 25°C. Реакцию поликонденсации проводят таким образом, что по окончании ее поликонденсат содержит от 4,0 до 5,7% полимера. Химическая структура подтверждена элементным анализом и ИКС. Данные приведены в табл.1.

Поликонденсация может быть остановлена известным приемом, например путем добавки такого монофункционального соединения, как бензоилхлорид, ацетилхлорид и т.п.

Согласно изобретению для приготовления поликонденсационного раствора с вязкостью, требуемой для дальнейшей переработки, реакцию поликонденсации можно остановить путем неэквивалентной загрузки дихлорангидрида дикарбоновой кислоты по отношению к смеси диаминов. При молярном соотношении смеси диаминов и дихлорангидрида, равном 1:(0,97-0,99), образуется поликонденсационный раствор с требуемой вязкостью в диапазоне 280-980 П. Характеристическая вязкость образующихся при этом сополиамидов изменяется от 5,9 до 10,9 дл/г.

Согласно изобретению, по окончании реакции поликонденсации отпадает необходимость в нейтрализации связанного растворителем хлористого водорода, что значительно упрощает процесс получения и переработки поликонденсационного раствора непосредственно в формованные изделия, например нити, волокна и пленки. При этом температура переработки поликонденсационного раствора не превышает 20-25°C.

Для изготовления формованных изделий поликонденсационный раствор сополиамидов, описанных выше, должен быть отфильтрован, дегазирован, и известным способом переработан в дальнейшем в волокна, нити, пленки и другие изделия. Волокна, нити можно получать как по мокрому, так и по сухо-мокрому способам. В качестве осадительной ванны используют водный раствор амидного растворителя, который применяют для синтеза сополиамида. Также можно использовать водный раствор соли, например раствор хлорида кальция или лития.

Свежесформованные волокна подвергают пластификационной вытяжке до 120%, пропускают через промывочную ванну, через сушильные ролики при 120-140°C, термообработывают при 320-350°C и дополнительно термовытягивают при 360-420 °C на 1-3%.

Для получения пленок поликонденсационный раствор должен быть сначала разбавлен до 1,5-2,5% амидным

растворителем, отфильтрован и отдегазирован. С помощью скребка раствор отливают в пленку, фольгу, которые подвергают коагуляции в воде. Пленку затем промывают водой и сушат при 85°C в вакууме.

Пример 1. Ароматический сополиамид из 100 мол.% терефталоилхлорида, 40 мол. 2-хлор-парафенилендиамин и 60 мол.% 5(6)-амино-2-(п-аминофенил)-бензимидазола.

3,03 г (0,0212 моль) 2-хлор-п-фенилендиамин, 7,15 г (0,0319 М) 5(6)-амино-2-(п-аминофенил)бензимидазола и 10,8 г хлористого лития растворяют под азотом в 375 мл безводного ДМАА. После растворения диаминов раствор охлаждают до 8°C и при постоянном перемешивании добавляют 10,62 г (0,0523 М) терефталоилхлорида в течение 50 мин. Вязкость раствора при этом постепенно увеличивается и составляет в конце перемешивания 520 П. Вязкий раствор сополиамида дополнительно перемешивают в течение 1,5 ч при 22-25°C. Раствор содержит 4,5% сополиамида, 2,8% LiCl, 1,0% связанного хлористого водорода (HCl). Растворенный сополиамид имеет  $[\eta] = 7,9$  дл/г.

Раствор сополиамида отфильтровывают, дегазируют и из него формируют волокна по мокрому способу. Формование осуществляют через фильеру с 60 отверстиями диаметром 0,1 мм каждое в горизонтальную коагуляционную ванну состоящую из 55%-ного раствора ДМАА в воде, при температуре 20°C со скоростью 13 м/мин. с отрицательной фильерной вытяжкой. Полученные волокна были пропущены через промывочную ванну, сушильные ролики при 123°C и затем термообработаны при 320°C в течение 30 мин. После дополнительного термовытягивания на воздухе при 370 °C со скоростью 35 м/мин волокно линейной плотности 25,4 текс имеет следующие показатели:

$P/U/M/\sigma = 230/3,8/13500/470$  и угол разориентации 6°, где П - относительная разрывная нагрузка комплексной нити, гс/текс, У - удлинение волокна при разрыве, %, М - динамический (начальный) модуль упругости волокна, кг/мм<sup>2</sup>,  $\sigma$  - разрушающее напряжение в микропластике, кг/мм<sup>2</sup>. Коэффициент линейного термического расширения при 50-60 °C =  $7,2 \cdot 10^{-6}$  мм/град, влагопоглощение 2,2%, кислородный индекс = 40. Свойства полученного сополиамида приведены в табл.2, свойства полученной нити - в табл.3.

Пример 2. Ароматический сополиамид из 100 мол.% терефталоилхлорида, 60 мол. % 2-хлор-п-фенилендиамин и 40 мол.% 5-амино-2-(п-аминофенил)бензоксазола.

4,95 г (0,0347 М) 2-хлор-п-фенилендиамин, 5,23 г (0,0231 М) 5-амино-2-(п-аминофенил)бензоксазола и 12,0 г хлорида лития растворяют в азоте в 369 мл N-МП. После растворения диаминов раствор охлаждают до 10°C и при постоянном перемешивании добавляют 11,6 г (0,0572 М) терефталоилхлорида, т.е. 99% от эквимольного количества к смеси диаминов. Вязкость постепенно увеличивается и составляет в конце перемешивания 480 П. Вязкий раствор полимера дополнительно

перемешивают в течение 2,5 ч. при 20-24°C. Состав раствора и характеристики сополиамида приведены в табл.2. Раствор сополиамида был отфильтрован, дегазирован и сформован по мокрому способу, как в примере 1. После промывки полученные волокна были пропущены через сушильные ролики при 120°C, термообработаны при 340 °C в течение 40 мин. Затем нити дополнительно подвергают термовытяжке на воздухе при 375°C со скоростью 35 м/мин. Свойства приведены в табл.3.

Пример 3 (контрольный). Ароматический сополиамид получают аналогично примеру 2, но добавляют 100% от эквимольного количества к смеси диаминов терефталилхлорида. А вязкость раствора при этом быстро возрастает и через 15 мин реакционная смесь приобретает гелеобразное состояние. Раствор при этом очень гетерогенный и не может быть сформован.

Пример 4. Ароматический сополиамид из 100 мол.% терефталоилхлорида, 80 мол. % 2-хлор-п-фенилендиамин и 20 мол.% 5(6)-амино-2-(п-аминофенил)бензимидазола.

6,22 г (0,0436 М) 2-хлор-п-фенилендиамин, 2,44 г (0,0108 М) 5(6)-амино-2-(п-аминофенил)бензимидазола и 11,4 г хлористого лития растворяют в токе азота в 380 мл ДМАА. После растворения диаминов раствор охлаждают до 10°C и при постоянном перемешивании добавляют 10,8 г (0,0532 М) терефталилхлорида в течение 60 мин. Вязкость раствора при этом постепенно увеличивается и составляет в конце перемешивания 650 П. Вязкий раствор сополиамида дополнительно перемешивают в течение 2 ч при 20-24°C. Характеристики раствора и сополиамида приведены в табл.1.

Раствор сополиамида фильтруют, дегазируют и из него формируют нити по сухо-мокрому способу через воздушную прослойку 10 мм в осадительную ванну, содержащую 20% -ный раствор ДМАА в воде. Температура осадительной ванны 20°C. Фильера - 6°/0,1. Формование осуществляют со скоростью 21 м/мин с отрицательной фильерной вытяжкой и пластификационной вытяжкой до 70%. Полученные волокна пропускают через промывочную ванну, сушильные ролики при 120°C, термообработывают при 345°C. После дополнительного термовытягивания на воздухе при 360°C со скоростью 30 м/мин получают нити линейной плотности 25,5 текс. Свойства приведены в табл.3.

Пример 5. Ароматический сополиамид из 100 мол.% терефталоилхлорида, 20 мол. % 2-хлор-п-фенилендиамин, 80 мол.% 5-амино-2/п-аминофенил-бензтиазола.

Мономеры, количество которых указано в табл.2, растворяют в 456 мл N-МП. После растворения диаминов раствор охлаждают до 0°C и при постоянном перемешивании добавляют терефталоилхлорид в течение 65 мин в количестве 13,3 г (0,0669 М). Вязкость раствора увеличивается и составляет в конце дозировки 950 П. Вязкий раствор сополиамида дополнительно перемешивают в течение 2 ч при 21-24°C. Характеристики раствора и полученного сополиамида приведены в табл.2.

Из полученного раствора формуют волокно аналогично примеру 1. В качестве осадительной ванны используют 15%-ный раствор N-МП в воде. После промывки полученные волокна пропускают через сушильные ролики при 110°C и термообработывают сначала при 345°C 30 мин, а затем термовытягивают при 380°C со скоростью 35 м/мин. Свойства приведены в табл.3.

П р и м е р 6. Ароматический сополиамид из 100 мол.% 2-хлортерефталойлхлорида 80 молях п-фенилендиамин и 20 мол.% 5(6)-амино-2/п-аминофенилбензимидазола.

Мономеры, количество которых указано в табл.2, растворяют в 462 мл N-МП. После растворения диаминов раствор охлаждают до 5°C и при постоянном перемешивании добавляют 17,16 г (0,0723 М) 2-хлортерефталойлхлорида в течение 65 мин. После дополнительного перемешивания в течение 1 ч при 23-25°C вязкость раствора составляла 280 П. Характеристики раствора и полученного сополиамида приведены в табл.2.

Раствор сополиамида отфильтровывают, дегазируют и из него формуют нити по сухо-мокрому способу, как в примере 4. При этом осадительная ванна имеет температуру 21°C и содержит 22%-ный водный раствор N-МП. Волокна термообработывают при 320°C и затем дополнительно термовытягивают при 370°C со скоростью 35 м/мин. Свойства приведены в табл.3.

П р и м е р 7. Ароматический сополиамид из 100 мол.% терефталойлхлорида, 70 мол.% 5(6)-амино-2/п-аминофенил-бензимидазола и 30 мол.% п-фенилендиамина.

Мономеры, количество которых указано в табл.2, растворяют в 464 мл ДМАА. После растворения диаминов раствор охлаждают до 8°C и при постоянном перемешивании добавляют 12,64 г (0,0623 М) терефталойлхлорида в течение 55 мин. Вязкость раствора при этом постепенно увеличивается и после дополнительного перемешивания при 20-23°C в течение 1,5 ч составляет 540 П.

Характеристики раствора и сополиамида приведены в табл.2. Из полученного раствора сополиамида формуют нити аналогично примеру 4. Полученные нити сушат при 136°C, термообработывают при 340°C дополнительно термовытягивают на воздухе при 375°C со скоростью 35 м/мин. Свойства нити приведены в табл.3.

П р и м е р 8. Ароматический сополиамид из 100 мол.% терефталойлхлорида, 40 мол.% 2,5-диаминотолуола и 60 мол.% 5(6)-амино-2/п-аминофенил бензимидазола. 6,94 г (0,0356 М) 2,5-диаминотолуола в виде хлоргидрата, 11,99 г (0,0535 М) 5(6)-амино-2/п-аминофенил)бензимидазола и 26 г хлорида лития растворяют в 529 мл ДМАА в азоте. После растворения диаминов раствор охлаждают до 5°C и при постоянном перемешивании добавляют 17,9 г (0,0882 М) терефталойлхлорида в течение 50 мин. После дополнительного перемешивания при 20-22°C в течение 2 ч вязкость раствора составляет 650 П. Характеристики раствора и сополиамида приведены в табл.2.

Из раствора сополиамида формуют

волокна аналогично примеру 1. После промывки полученные волокна пропускают через сушильные ролики при 135°C и термообработывают при 346°C в течение 25 мин. Затем дополнительно термовытягивают на воздухе при 377°C со скоростью 33 м/мин. Свойства приведены в табл.3.

П р и м е р 9. Ароматический сополиамид из 100 мол.% терефталойлхлорида, 40 мол.%, 2,5-диаминотоксифенола и 60 мол.% 5(6)-амино-2/п-аминофенил бензимидазола.

4,42 г (0,0320 М) 2,5-диаминотоксифенола, 10,77 г (0,0481 М) 5(6)-амино-2/п-аминофенил)бензимидазола и 17,1 г хлорида кальция растворяют в азоте в 527 мл N-МП. После растворения диаминов раствор охлаждают до 0°C и при постоянном перемешивании добавляют 16,05 г (0,0791 М) терефталойлхлорида в течение 70 мин. После дополнительного перемешивания при 23-25°C в течение 1,5 ч вязкость раствора составляет 590 П. Характеристики раствора и сополиамида приведены в табл.2.

Из раствора сополиамида по сухо-мокрому способу, как в примере 4 формуют нити. При этом осадительная ванна имеет температуру 23°C и содержит 23%-ный водный раствор N-МП. Формование осуществляют со скоростью 20 м/мин с отрицательной фильерной вытяжкой и положительной пластификационной до 75%. Полученные волокна пропускают через промывную ванну, сушильные ролики, с температурой 141°C, затем термообработывают при 345°C в течение 40 мин и дополнительно термовытягивают при 375°C со скоростью 32 м/мин. Свойства приведены в табл.3.

П р и м е р 10. Ароматический сополиамид из 100 мол.% терефталойлхлорида, 25 мол.% 2-хлор-п-фенилендиамина, 50 мол.% 5(6)-амино-2/п-аминофенил/бензимидазола и 25 мол.% п-фенилендиамина.

2,81 г (0,0197 М) 2-хлор-п-фенилендиамина, 8,84 г (0,0395 М) 5(6)-амино-2/(п-аминофенил)бензимидазола, 2,12 г (0,0197 М) п-фенилендиамина и 16,5 г хлорида лития растворяют в токе азота в 565 мл ДМАА. После растворения диаминов раствор охлаждают до 8°C и при постоянном перемешивании добавляют 15,84 г (0,078 М) терефталойлхлорида в течение 90 мин. После дополнительного перемешивания при 24°C в течение 1,2 ч вязкость раствора сополиамида составляет 630 П. Характеристики раствора и сополиамида приведены в табл.2.

Раствор сополиамида формуют по мокрому способу, как в примере 1. При этом осадительная ванна содержит 55%-ный водный раствор ДМАА и имеет температуру 24°C. Формование осуществляют со скоростью 14 м/мин с отрицательной фильерной вытяжкой и пластификационной вытяжкой до 90%. Полученные волокна пропускают через промывочную ванну, сушильные ролики с температурой 132°C, термообработывают при 340°C 30 мин и дополнительно термовытягивают на воздухе при 380°C со скоростью 45 м/мин. Свойства полученной нити приведены в табл.3.

П р и м е р 11. Аналогичен примеру 9. Другие условия и свойства см. табл. 1-4.

Пример 12. Ароматический сополиамид из 100 мол.% терефталойлхлорида, 50 мол.% 2-хлор-п-фенилендиамин, 25 мол.% 5-амино-2/п-аминофенилбензтиазола и 25 мол.% 2,5-диаминотоксифенола.

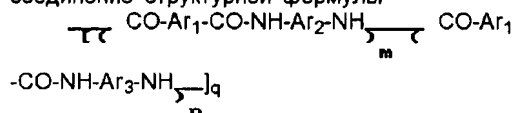
6,34 г (0,0444 М) 2-хлор-п-фенилендиамин, 5,35 г (0,0222 М) 5-амино-2(п-аминофенил)бензтиазола, 3,07 г (0,0222 М) 2,5-диаминотоксифенола и 18,0 г хлорида кальция растворяют в токе азота в 554 мл N-МП. После растворения диаминов раствор охлаждают до 10°C и при постоянном перемешивании добавляют 17,89 г (0,0881 М) терефталойлхлорида в течение 1 ч. После дополнительного перемешивания в течение 2 ч при 21-23°C вязкость раствора сополиамида составляет 980 П. Характеристика раствора и сополиамида приведена в табл.2.

Раствор сополиамида отфильтровывают, дегазируют и из него формируют волокна по сухо-мокрому способу в водную ванну, содержащую 20% N-МП, как в примере 4. После термообработки при 340°C ними дополнительно подвергают термовытягиванию при 375°C со скоростью 35 м/мин. Свойства приведены в табл.3.

Примеры 13-22. В примерах 13-22 ароматические сополиамиды получают, как в примере 10 с использованием мономерных компонентов, указанных в табл.4. Свойства раствора и полученного сополиамида приведены в табл.2, условия получения нити и ее свойства - в табл.3.

#### Формула изобретения:

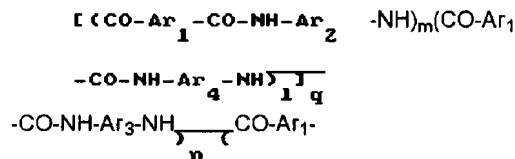
ФОРМОВАННОЕ ИЗДЕЛИЕ, выполненное из ароматического сополиамида на основе ароматической дикарбоновой кислоты и смеси ароматических диаминов, отличающееся тем, что в качестве ароматического сополиамида оно содержит соединение структурной формулы



при  $m = 0,2 - 0,8$ ;

$m + n = 1,0$

или структурной формулы

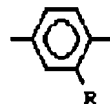


при  $m = 0,1 - 0,7$ ;

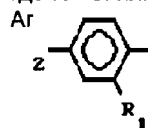
$l = 0,05 - 0,65$ ;

$m + n + l = 1,0$ ,

где  $Ar_1$ ,  $Ar_2$ ,  $Ar_3$  и  $Ar_4$  - двухвалентные ароматические радикалы в пареположении, причем  $Ar_1$  имеет формулу

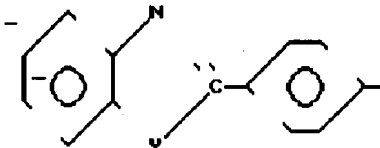


где  $R = Cl$  или  $H$ ;



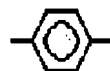
где  $R_1$  - алкилрадикал, алкоксирадикал с 4 атомами углерода, галогид или водород;

$Ar_3$  - гетероциклический радикал формулы



где  $Y = O, N, S$  или  $NH$ ,

$Ar_4$  - радикал формулы



с характеристической вязкостью 5,9 - 10,9 дл/г и углом разориентации по крайней мере 2°, линейной плотностью по крайней мере 25,4 текс, прочностью на разрыв по крайней мере 170 гс/текс, начальным модулем упругости по крайней мере 9100 кгс/мм<sup>2</sup>, удлинением 2,0 - 3,8%, коэффициентом линейного расширения при 20 - 50°C, равным  $4,0 \cdot 10^{-7}$  мм/град, при 50 - 100°C -  $(7,1 - 8,0) \cdot 10^{-6}$ , кислородным индексом 35 - 45 и разрушающим напряжением по крайней мере 320 кг/мм<sup>2</sup>.

LC 9987102 RU

Таблица 1

Пример	Найдено. %				Вычислено	
	C	H	N	Cl	C	H
1	67,87	3,54	13,54	4,58	67,95	3,73
2	65,72	3,82	12,64	6,82	65,86	3,92
3						
4	63,76	3,31	11,85	9,95	63,99	3,46
5	69,79	3,64	14,79	2,21	69,65	3,85
6	62,35	3,22	11,58	12,28	62,50	3,31
7	69,91	3,92	14,85	10,13	71,05	4,01
8	71,18	4,05	14,46	-	71,36	4,09
9	69,76	3,85	14,14	-	69,92	4,01
10	68,83	3,75	13,96	3,08	68,94	3,86
11	68,96	3,99	11,34	3,29	68,93	4,07
12	65,48	3,74	10,58	6,19	65,59	3,93
13	69,56	3,69	14,44	2,35	69,44	3,88
14	66,27	3,45	12,47	6,27	66,49	3,69
15	64,59	3,36	12,01	8,96	64,76	3,54
16	70,36	3,95	12,61	1,37	70,55	4,05
17	67,20	3,58	13,59	5,29	67,41	3,71
18	68,71	3,75	13,47	3,28	68,80	3,87
19	65,87	3,59	11,81	6,87	66,11	3,71
20	69,34	3,77	14,84	2,39	69,55	3,86
21	70,01	3,79	14,58	1,26	70,21	3,96
22	68,77	3,81	12,47	2,93	68,85	3,96

RU 2017866 C1



Продолжение табл. 1

Пример	Вычислено, %		Примечание
	N	Cl	
1	13,94	4,42	<p>ИКС полученных сополиамидов показывает поглощение при <math>1020 \text{ см}^{-1}</math> /CO-NH/ <math>1600 \text{ см}^{-1}</math> /N-H/ и <math>1650 \text{ см}^{-1}</math> /C-O/</p> <p>Найдено S 2,73 % Вычислено S 2,96 % В УФ-спектрах серокислотных растворов сополиамидов <math>/C-1 \cdot 10^{-3}</math> моль/л/ наблюдается сдвиг максимума поглощения в длинноволновую область /345,6 нм/ по сравнению с ПФТА /330 нм/, что свидетельствует об увеличении сопряженности, обусловленной наличием бензимидазольного цикла</p>
2	12,81	6,96	
3			
4	11,63	9,83	
5	14,92	2,10	
6	11,36	12,01	
7	14,91	10,03	
8	14,32	-	
9	14,04	-	
10	13,79	2,91	
11	11,14	3,14	
12	10,76	6,06	
13	14,24	2,26	
14	12,31	6,25	
15	11,78	8,71	
16	12,42	1,30	
17	13,48	5,13	
18	13,38	3,03	
19	11,54	6,65	
20	14,60	2,18	
21	14,40	1,14	
22	12,28	2,71	

10 9987102 ПЯ

Таблица 2

мол. %		Колич. ДХА, % от теор.	Растворит.	Соль
	Д			
-	-	98,5	ДМАА	-"
-	-	99,0	N-МП	-"
-	-	100	-"	-"
-	-	98,8	ДМАА	-"
-	-	99,2	N-МП	CaCl <sub>2</sub> /14,8г/ CaCl <sub>2</sub> /15г/ /13,5г/
80	-	99,7	-"	-"
/6,26 г/ 30	-	98,6	ДМАА	-"
/2,05 г/ -	-	99,0	-"	-"
-	-	98,8	N-МП	CaCl <sub>2</sub>
25	-	98,5	ДМАА	-"
50	-	98,0	N-МП	CaCl <sub>2</sub>
25	-	99,2	-"	-"
20	-	99,1	ДМАА	-"
25	-	98,9	-"	-"
10	-	98,7	-"	-"
60	-	97,8	N-МП	CaCl <sub>2</sub>
5	-	98,8	-"	-"
35	-	98,5	ДМАА	-"
40	-	98,8	N-МП	CaCl <sub>2</sub>
10	-	97,0	-"	-"
30	-	99,1	ДМАА	-"
65	-	99,5	N-МП	-"

RU 2017866 C1

10 9987102 RU

Продолжение табл.2

Пример	Конц.-ция соли, %	$\eta_{\text{зфф}} \cdot \Pi$	$[\eta]$ дл/г	С полим. %	Конц.-ция HCl, %
1	2,8	520	7,9	4,4	1,00
2	2,9	480	7,5	4,2	1,02
3	3,0	гель	12,8	—	—
4	2,8	650	9,3	4,0	1,05
5	2,8	950	10,9	4,6	0,94
6	2,8	280	5,9	4,1	1,00
7	2,9	540	7,5	4,3	0,97
8	4,7	650	7,7	5,1	1,20
9	4,8	590	8,1	4,3	0,97
10	2,8	630	8,7	4,2	0,99
11	2,8	440	7,1	4,4	1,71
12	2,8	980	10,9	4,2	1,02
13	2,8	470	7,3	5,0	1,20
14	2,8	550	7,8	4,7	1,20
15	2,9	740	9,0	4,3	1,09
16	2,8	430	6,9	4,1	1,07
17	2,8	770	8,9	4,5	1,04
18	3,2	560	7,9	4,2	1,03
19	2,8	850	9,2	4,5	1,24
20	3,1	780	6,8	5,7	1,28
21	2,8	590	8,0	4,35	1,02
22	3,8	670	9,1	4,05	1,00

RU 2017866 C1

10 9987102 ПЯ

Таблица 3

Пример	Температура, °С		Термовытягивание		Физико-механические показатели		
	сушки	термообработки	t, °С	V, м/мин	П, сн текс	У, %	M 10 <sup>-3</sup> кгс / мм <sup>2</sup>
1	123	320	370	35	230	3,8	13,5
2	120	340	375	35	205	2,9	11,5
3							
Не формируется							
4	120	345	360	40	250	2,8	16,0
5	127	330	380	35	245	3,0	15,5
6	125	320	370	35	210	2,6	13,0
7	130	340	375	35	245	3,2	15,7
8	124	347	377	40	170	2,0	9,2
9	125	345	375	35	195	2,1	9,1
10	132	340	380	45	220	3,0	10,0
11	125	345	380	40	180	3,0	12,0
12	120	340	375	35	200	2,9	11,0
13	130	340	370	35	215	3,0	10,5
14	120	350	380	40	210	2,9	12,0
15	125	345	370	35	205	3,1	13,0
16	130	340	380	35	180	3,8	11,5
17	130	345	376	40	195	3,1	12,5
18	125	340	380	35	210	3,0	12,8
19	140	350	370	35	230	2,2	13,5
20	130	340	370	40	250	3,3	14,8
21	130	345	375	35	220	3,5	14,3
22	140	340	370	35	190	3,1	11,5

RU 2017866 C1


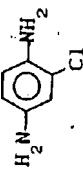
10 9987102 RU

Продолжение табл.3

Пример	Физико-механические показатели					КИ
	$\sigma$ , кгс мм <sup>2</sup>	Т, текс	Угол разориентац. о	Влагопоглощение, %	КЛТР, мм град 50-100°С	
1	470	25,4	6	2,2	7,2	40
2	400	25,8	4	1,8	7,1	42
3	Не формируется					
4	480	25,5	2	1,5	7,3	45
5	490	26,2	2	3,5	7,3	35
6	440	25,9	3	4,2	7,5	36
7	450	27,1	5	3,5	7,4	35
8	320	25,7	6	2,2	7,2	40
9	350	25,1	9	2,2	7,7	40
10	400	25,0	7	2,5	7,6	36
11	390	25,5	6	2,6	7,8	35
12	410	27,0	5	2,5	7,5	36
13	400	27,3	6	2,0	7,6	41
14	410	26,8	4	3,0	8,0	37
15	400	25,3	3	3,0	7,5	40
16	380	27,4	5	2,0	7,6	43
17	410	27,8	4	3,1	8,0	32
18	420	27,5	4	3,0	7,8	41
19	440	25,5	3	2,6	7,4	36
20	450	25,3	2	2,3	7,5	39
21	430	25,7	3	2,1	7,6	40
22	405	25,4	4	4,1	7,5	45

RU 2017866 C1

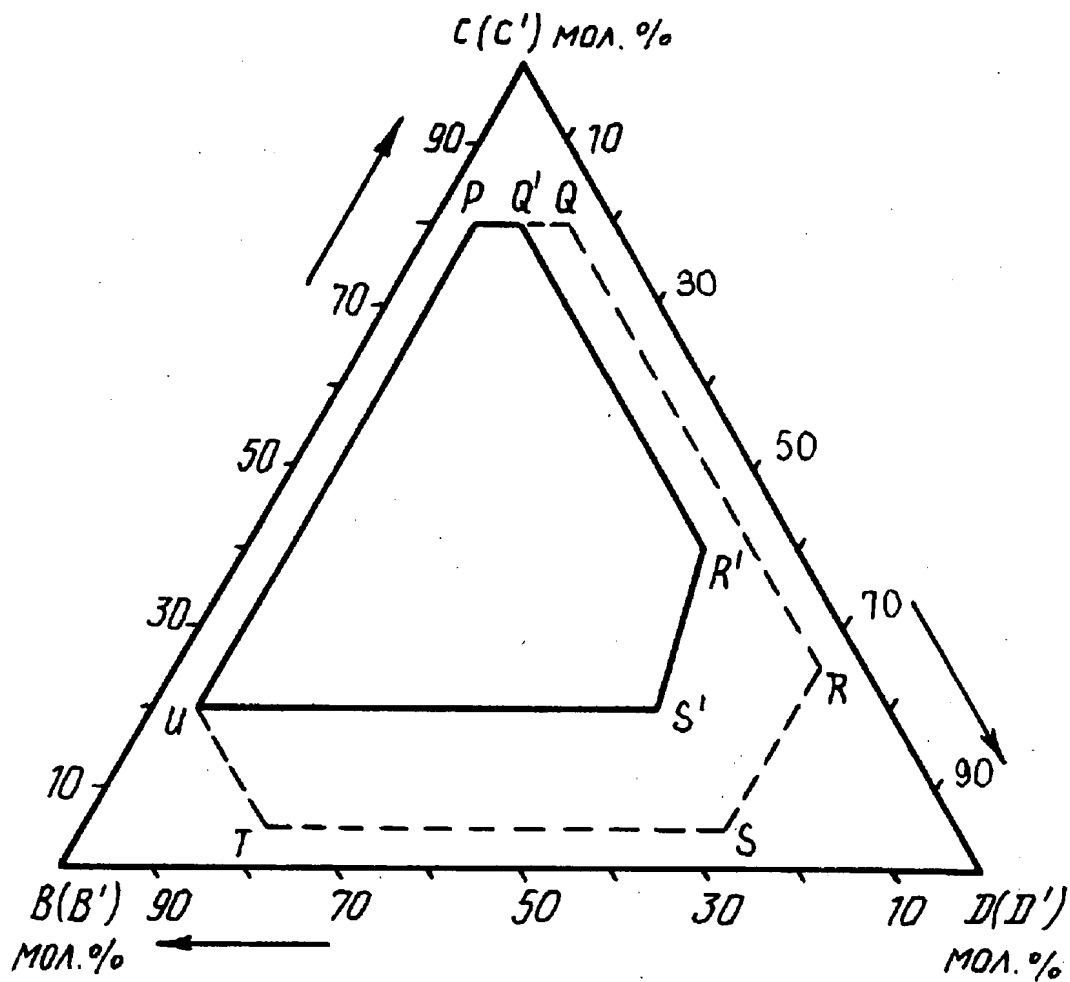
Таблица 4

Пример	Используемые мономеры			
	A		B	
	г	Моль	г	Моль
13	18,49	0,091	2,62	0,0184
14	19,19	0,095	6,81	0,0478
15	17,33	0,0854	8,64	0,0606
16	16,90	0,0833	1,21	0,0085
17	16,69	0,0822	5,34	0,0374
18	16,44	0,0810	2,93	0,0205
19	19,90	0,0980	7,08	0,0496
20	20,46	0,1007	2,96	0,0208
21	16,35	0,0806	1,16	0,0081
22	18,72	0,0788	1,26	0,0158
				

Продолжение табл. 4

Пример	Используемые мономеры			
	C		Д	
	г	Моль	г	Моль
13	12,37	0,0552	1,99	0,0184
14	5,37	0,0239	2,58	0,0239
15	3,88	0,0173	0,94	0,0086
16	5,72	0,00255	5,52	0,0511
17	9,32	0,0416	0,45	0,0042
18	7,37	0,0329	3,11	0,0288
19	2,23	0,0099	4,29	0,0397
20	16,28	0,0727	1,12	0,0104
21	10,94	0,0488	2,64	0,0244
22	2,66	0,0119	5,56	0,0515

RU 2017866 C1



RU 2017866 C1